Donorowo-akceptorowe analogi pentacenu

Mgr inż. Krzysztof Nowak

Promotor: prof. dr hab. Daniel Gryko

Promotor pomocniczy: dr Marek Grzybowski

W niniejszej rozprawie przedstawiłem opracowanie syntezy oraz charakterystykę analogów pentacenu zawierających rdzeń ***para*-chinodimetanu** (**QDM**), silnie spolaryzowany przez niesymetryczny układ typu donor–akceptor. Związki z niesymetrycznie sfunkcjonalizowanym rdzeniem **QDM** — szczególnie interesujące ze względu na silną polaryzację cząsteczki — pozostają w dużej mierze niezbadane i mogą umożliwić dostęp do stabilnych analogów długich acenów. Głównym celem pracy było opracowanie syntez analogów pentacenu podstawionych heteroatomami lub grupami donorowymi i akceptorowymi w pozycjach C5 i C12 (**DA-pentaceny**) oraz zbadanie wpływu takiej funkcjonalizacji na ich właściwości.

Część literaturowa zawiera omówienie acenów, w tym ich charakteru dirodnikowego oraz metod stabilizacji. Szczególną uwagę poświęciłem heteroacenom oraz układom pochodnych chinodimetanu, które umożliwiają dostęp do struktur otwartopowłokowych lub spolaryzowanych, wykazujących właściwości zbliżone do klasycznych acenów.

W pierwszej części badań własnych omówiłem dwie ścieżki syntetyczne prowadzące do produktów docelowych. Pierwsza, oparta na polibromowanych prekursorach, charakteryzowała się niskimi wydajnościami i niestabilnymi półproduktami. Druga metoda, która okazała się bardziej efektywna, wykorzystywała sfunkcjonalizowane estry tereftalanowe do tworzenia wiązań C–N, C–S oraz C–P w reakcjach sprzęgania katalizowanych palladem, a następnie ich cyklizację do analogów chinakrydonów. Następnie otrzymałem szereg **DA-pentacenów** poprzez addycję nukleofilową odczynników litoorganicznych oraz redukcję. Wprowadzenie grupy karbonylowej wymagało jednak opracowania odrębnej ścieżki syntetycznej. Otrzymane **DA-pentaceny** obejmują pochodne azasulfonylowe, azafosfinotlenkowe oraz azaketonowe, których właściwości steryczne i elektronowe modulowałem poprzez wprowadzenie podstawników o różnym stopniu rozbudowania przestrzennego oraz różnym wpływie elektronowym.

W dalszej części szczegółowo omówiłem właściwości fotofizyczne, elektrochemiczne oraz aromatyczność **DA-pentacenów** w oparciu o wyniki eksperymentalne i obliczenia teoretyczne. Uzyskane analogi wykazują wąskie przerwy energetyczne, wyraźny solwatochromizm w absorpcji i emisji oraz ulegają odwracalnym procesom redoks. Kluczowym osiągnięciem było wykazanie wpływu polarności rozpuszczalnika oraz siły układu donor-akceptor na charakter aromatyczny centralnego chinodimetanu. Otrzymane wyniki sugerują możliwość wykorzystania **DA-pentacenów** do zastosowań optoelektronicznych.